

⑯日本国特許庁(JP)

⑮特許出願公開

⑰公開特許公報(A)

昭64-81949

⑯Int.Cl.*

G 03 C 11/00

G 03 F 7/00

識別記号

303

庁内整理番号

7267-2H

F-6906-2H

⑯公開 昭和64年(1989)3月28日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑰発明の名称 フォトレジスト用剝離剤

⑰特願 昭62-238962

⑰出願 昭62(1987)9月25日

⑰発明者 松本 勝男 神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号 旭化成工業株式会社内

⑰発明者 浜田 一幸 神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号 旭化成工業株式会社内

⑰出願人 旭化成工業株式会社 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

明細書

1. 発明の名称

フォトレジスト用剝離剤

2. 特許請求の範囲

アーブチロラクトン、N-メチルホルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドンより選ばれる少なくとも一種と、アミノアルコール類の中から選ばれる少なくとも一種と、水とを含有することを特徴とするフォトレジスト用剝離剤

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、半導体回路パターン製造時に用いられるフォトレジスト、特にポジ型フォトレジストを用済み後除去するために用いるフォトレジスト用剝離剤に関する。

フォトレジストは半導体回路パターン製造時に用いられる感光性の樹脂で、シリコンウエハー等の無機基質上の所望の位置に、エッチングや不純物注入等の操作を加えるために使用される。フォ

トレジストには大きく分けると、光の当つた所が現像液に溶け易くなるポジ型と、その逆のネガ型があり、それぞれの特徴に応じて使い分けられている。ポジ型レジストはアルカリ可溶ノボラック樹脂に感光剤としてキノンシアザイド類を混合したものが最も一般的であり、高い解像度が得られることから、最近の高集積化の要求に応じられるレジストとして使用量が急増している。

半導体回路パターンの製造工程では、レジストを無機基質上に均一に塗布した後、フォトマスクを通して露光し、引き続いて適当な溶剤で現像し、微細なパターンを無機基質上に形成する。続くエッチングや不純物注入の工程では、このレジストによる微細なパターンは保護被膜となつて、無機基質上に微細な電子回路が形成され、その後、不要となつたレジスト被膜は剝離除去される。

(従来の技術と問題点)

レジストの剝離には、各社の有機あるいは無機系薬品が研究され用いられてきた。実用的に用いられている例としては、有機系では、有機スルホ

ン酸を主体とする剝離剤（特開昭51-72503など）、アルキレンケリコールを主体とする剝離剤（特公昭49-2615号公報など）があり、また、無機系では、硫酸と過酸化水素の混合物を用いる方法（ピラニア洗浄）や、アンモニアと過酸化水素、塩酸と過酸化水素、およびフッ酸による洗浄を組み合わせた方法（RCA洗浄）などがある。

有機系の剝離剤は、一般的に剝離力が低く、特に選択イオン注入等の工程で著しく堅質硬化したレジストに対しては、ほとんど剝離効果を示さない。有機スルホン酸を主体とする剝離剤は、有機系では最も一般的に用いられているが、金属に対する腐食性があるため、しばしばアルミニウム配線を付したウェハーのレジスト剝離において問題を引き起こし、さらに、通常有機なフェノールを含有するため、安全上問題である。また、ポリ型レジストの剝離に関しては、ジメチルスルホキシド、N,N-ジメチルホルムアミド等の高極性溶剤を主体とする剝離剤が有効であるとの発表がある

四イオン等のイオン性物質の除去に非常に有効である。

しかしながら、これらの剝離剤でも、UV照射、反応性イオンエッティング（RIE処理）あるいはイオン注入等で処理した後のレジストの剝離は非常に困難である。

また、水あるいは有機溶剤と無機、有機塩基を組み合わせた剝離剤も発表されているが（特開昭53-56023号公報、特開昭61-29264号公報、米国特許第3813309号明細書など）、いずれも有機溶剤の揮発性、引火性の問題あるいは塩基系溶剤を必要とすること等、また、塩基の安定性等の問題を有し、さらには剝離力も充分でない為、実用的でない。

一方、無機系の剝離剤は、レジストの剝離力、イオン性物質の除去能力ともに優れているが、高濃度の酸、アルカリ、過酸化水素を用いるため、作業安全上危険性が高く、さらに、過酸化水素は経時に分解するため、剝離剤の濃度管理が難し

（米国特許第4304681号明細書、米国特許第4403029号明細書、特開昭60-66424号公報など）が、これらの剝離剤は、一般的には実用化されていない。これはレジストの剝離力が不十分な上に、金属イオン等のイオン性物質に対する溶解力がほとんどないためと考えられる。無機基質上に何らかの原因で付着した金属イオンは、拡散工程等の高温処理を受ける工程において無機基体中にしみ込み、半導体の性能に致命的な欠陥を与えるため、レジスト剝離工程では、これらの汚れが完全に除去されている必要がある。

上記問題の解決の為に、本発明者等はジメチルスルホキシドと水並びに界面活性剤を含有する剝離剤、及びアーブチロラクトン、N-メチルホルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミドより選ばれる一種以上とアルコール及び/又は水並びに界面活性剤を含有する剝離剤を見い出し、特許出願した。

これらの剝離剤は、一般的に用いられている有機系の剝離剤に比べ、高い剝離力を示すと共に金

いという欠点がある。また、金属に対する腐食性が強いため、アルミニウム配線を付したウェハーのレジスト剝離には適用されない。

上記のように、従来のレジスト剝離剤は、有機系および無機系の剝離剤いずれも、それぞれ欠点があり、レジスト剝離剤として充分満足できるものは得られていない。また、高エネルギー処理後のレジストをも充分に剝離できる剝離剤で、特に取扱い性、液管理の観点から、有機系のものが強く求められている。

（問題点を解決するための手段）

本発明者らは、上記の問題点を解決するため、高いレジスト剝離力を有し、金属に対する腐食性がなく、さらに、液安定性、安全性が高く、充分に実用性のあるレジスト剝離剤について脱意検討した結果、本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明は、アーブチロラクトン、N-メチルホルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドンより選ばれる少なくとも一種と、アミノ

アルコール類の中から選ばれる少なくとも一種と、水とを含有することを特徴とするフォトレジスト用剝離剤である。

本発明剝離剤中の各成分の量は特に制限されるものではないが、通常、剝離剤全量に対し、アーブチロラクトン、N-メチルホルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチルビロリドンより選ばれる少なくとも一種以上の総量が30wt%以上、アミノアルコール1～50wt%及び水5～60wt%の範囲にあるものが好ましい。

アミノアルコールとしては、N-クープチルエタノールアミン、ジエチルアミノエタノール、2-(2-アミノエチルアミノ)エタノール、2-エチルアミノエタノール、N,N-ジメチルエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、N-エチルジエタノールアミン、ジエタノールアミン、ジーコーブチルエタノールアミン、トリイソブロハノールアミン、3-アミノ-1-ブロハノール、2-メチルアミノエタノール、イソブロハ

本発明の剝離剤に界面活性剤を添加しても実用上さしつかえなく、これの添加により、微小な凹を表面から取り除き、剝離剤中に安定に分散することができる。界面活性剤としては、金属イオンを含まない非イオン系のものが最も好ましく、脂肪酸モノグリセリンエステル、脂肪酸ポリグリコールエーテル、脂肪酸ソルビタンエステル、脂肪酸蔗糖エステル、脂肪酸アルカノールアミド、脂肪酸ポリエチレングリコール縮合物、脂肪酸アミド・ポリエチレングリコール縮合物、脂肪族アルコール・ポリエチレングリコール縮合物、脂肪族アミン・ポリエチレングリコール縮合物、脂肪族メルカプタン・ポリエチレングリコール縮合物、アルキルフェノール・ポリエチレングリコール縮合物、ポリブロビレングリコール・ポリエチレングリコール縮合物などで、HLBが7以上のものが例示される。

また、本発明の剝離剤は、混和性のある他の成分を含むこともさしつかえない。例えば、プロピレングリコール等のアルキレングリコール類、ブ

ノールアミン、N-エチルジエタノールアミン等が挙げられる。

(作用)

本発明の剝離剤は、半導体回路パターン製造工程中で、UV照射、反応性イオンエッティング(RIE処理)あるいはイオン注入等の高エネルギー処理により被膜硬化したポジ型レジストに対しても、それぞれアーブチロラクトン、N-メチルホルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチルビロリドン単独あるいはこれらの混合物の示す剝離力、あるいはアミノアルコールまたは水が単独で示す剝離力からは予想できないような優れた剝離力を示し、現在最も強力な剝離剤といわれている硫酸と過酸化水素の混合物による洗浄(ピラニア洗浄)にも匹敵する強力な剝離力が得られる。本発明の剝離剤から一成分でも欠けると差ししい剝離力の低下が生じる。

なお、本発明の剝離剤の調製法は特別なものではなく、単に各成分を混合するのみでよい。

ロビレングリコールモノメチルエーテル等のアルキレングリコールエーテル類、炭素数4以上のアルコール類などが挙げられる。

(効果)

本発明の剝離剤は、水を含有することから、イオン性物質についても優れた洗浄力を示し、剝離を終えた無機基体の表面を完全に清浄にすることができます。

また、本発明の剝離剤は通常の金属、特にアルミニウムに対する腐食性がないので、アルミニウム配線を付したウェハーのレジスト剝離にも使用できる。

さらに、液安定性、安全性が高いのも本発明の特徴である。本発明の剝離剤の成分は、比較的毒性が低く、また引火点も高いので、取り扱い上の危険が少ない。特に本発明の剝離剤が水を含む為、より引火しにくいので好ましい。

(実施例)

以下に実施例を挙げ、本発明をさらに具体的に説明する。

なお、サンプルは次のように調製した。すなわち、市販のボン型レジスト「東京応化工業製 OFPR-800(商品名)」をインチウエハー4枚に約1.5μの厚さで塗布し、100℃で30分間ペークした。その中の1枚をサンプルNo.1とした。残りの3枚にUV照射、反応性イオンエンシング(RIE処理)及びイオン注入操作の中のいずれか一つの操作を行いレジストを変質硬化させた。これら3枚をそれぞれサンプルNo.2、3、4とした。次にサンプルNo.1～No.4をダイヤモンドカッターで13×25mmに切断し、これらを剥離試験に用いた。

また、剥離後のウエハー表面の清浄度の判定は金属性顕微鏡を用いて以下のように行つた。

○：完全に剥離されている

△：一部に剥離残りがある

×：ほとんど剥離されていない

実施例1～8

表1に示す剥離剤を30mlの試験管に10ml入れて、100℃のオイルバス中で15分以上加熱

後、上記サンプル4種類(No.1～No.4)を投入し、15分間静置後の剥離状態を判定した。その結果を表1に示す。

比較例1～12

表1に示す剥離剤を用いる以外は実施例1～8と同様の方法で剥離性能を評価した。その結果を表2に示す。

(以下余白)

表1 100℃での剥離 (数字はwt%)

| | 剥離剤 | サンプル番号 | 処理法 | | | |
|-------------|---|--------|------------|-----------|------------|------------|
| | | | 1 ペークのみ | 2 UV処理 | 3 RIE処理 | 4 イオン注入 |
| 実 施 例 | 1 T-ブチロラクトン(70)/水(20)/2-メチルアミノエタノール(10) | 1 | ○ | ○ | △ | × |
| | 2 N-メチルホルムアミド(70)/水(20)/2-メチルアミノエタノール(10) | 2 | ○ | ○ | △ | △ |
| | 3 N,N-ジメチルホルムアミド(70)/水(20)/2-メチルアミノエタノール(10) | 3 | ○ | ○ | △ | × |
| | 4 N,N-ジメチルホルムアミド(70)/水(20)/2-メチルアミノエタノール(10) | 4 | ○ | ○ | △ | × |
| | 5 N-メチルピロリドン(70)/水(20)/2-メチルアミノエタノール(10) | 5 | ○ | ○ | △ | △ |
| | 6 N-メチルホルムアミド(50)/水(30)/2-エチルアミノエタノール(20) | 6 | ○ | ○ | △ | △ |
| | 7 N-メチルホルムアミド(30)/水(50)/n-ブチルエタノールアミン(20) | 7 | ○ | ○ | △ | △ |
| | 8 N-メチルホルムアミド(40)/T-ブチロラクトン(30)/水(20)/2-メチルアミノエタノール(10) | 8 | ○ | ○ | △ | △ |
| 比 較 例 | 1 T-ブチロラクトン(100) | 1 | × | × | × | × |
| | 2 N-メチルホルムアミド(100) | 2 | △ | △ | × | × |
| | 3 N,N-ジメチルホルムアミド(100) | 3 | △ | × | × | × |
| | 4 N,N-ジメチルアセトアミド(100) | 4 | △ | × | × | × |
| | 5 N-メチルピロリドン(100) | 5 | △ | × | × | × |
| | 6 水(100) | 6 | × | × | × | × |
| | 7 2-メチルアミノエタノール(100) | 7 | × | × | × | × |
| | 8 N-メチルホルムアミド(80)/2-メチルアミノエタノール(20) | 8 | △ | △ | × | × |
| | 9 N-メチルホルムアミド(80)/水(20) | 9 | △ | △ | × | × |
| | 10 水(80)/2-メチルアミノエタノール(20) | 10 | × | × | × | × |
| | 11 市販剝離剤 A *1 | 11 | ○ | △ | × | × |
| | 12 市販剝離剤 B *2 | 12 | ○ | △ | × | × |

*1 ドデシルベンゼンスルホン酸、フェノール類、塩素系溶剤の混合物

*2 アルキレングリコール、有機アルカリの混合物

実施例9～16

表2に示す剝離剤を30 mlの試験管に10 ml入れて、60℃の水中で15分以上加熱後、上記サンプル4種類（A～D）を投入すると同時に超音波（45 KHz、180W）を掛け、15分後の剝離状態を判定した。その結果を表2に示す。

比較例13～24

表2に示す剝離剤を用いる以外は実施例9～16と同様の方法で剝離性能を評価した。その結果を表2に示す。

(以下余白)

表2 60℃で超音波を掛けての剝離

(数字はW16)

| | 剝離剤 | サンプルA | / | 2 | 3 | 4 |
|-----|--|-------|-------|------|-------|-------|
| | | | ペークのみ | UV処理 | RIE処理 | イオン注入 |
| 実施例 | 9 T-ブチロラクトン(70)/水(20)/2-メチルアミノエタノール(10) | ○ | ○ | ○ | △ | |
| | 10 N-メチルホルムアミド(70)/水(20)/2-メチルアミノエタノール(10) | ○ | ○ | ○ | ○ | |
| | 11 N,N-ジメチルホルムアミド(70)/水(20)/2-メチルアミノエタノール(10) | ○ | ○ | ○ | △ | |
| | 12 N,N-ジメチルアセトアミド(70)/水(20)/2-メチルアミノエタノール(10) | ○ | ○ | ○ | △ | |
| | 13 N-メチルビロリドン(70)/水(20)/2-メチルアミノエタノール(10) | ○ | ○ | ○ | ○ | |
| | 14 N-メチルホルムアミド(50)/水(30)/2-エチルアミノエタノール(20) | ○ | ○ | ○ | ○ | |
| | 15 N-メチルホルムアミド(30)/水(50)/n-ブチルエタノールアミン(20) | ○ | ○ | ○ | △ | |
| | 16 N-メチルホルムアミド(40)/T-ブチロラクトン(30)/水(20)/2-メチルアミノエタノール(10) | ○ | ○ | ○ | △ | |
| 比較例 | 13 T-ブチロラクトン(100) | △ | △ | △ | × | |
| | 14 N-メチルホルムアミド(100) | ○ | △ | △ | × | |
| | 15 N,N-ジメチルホルムアミド(100) | △ | × | × | × | |
| | 16 N,N-ジメチルアセトアミド(100) | △ | × | × | × | |
| | 17 N-メチルビロリドン(100) | ○ | × | × | × | |
| | 18 水(100) | × | × | × | × | |
| | 19 2-メチルアミノエタノール(100) | × | × | × | × | |
| | 20 N-メチルホルムアミド(80)/2-メチルアミノエタノール(20) | ○ | ○ | △ | × | |
| | 21 N-メチルホルムアミド(80)/水(20) | ○ | △ | × | × | |
| | 22 水(80)/2-メチルアミノエタノール(20) | × | × | × | × | |
| | 23 市販剝離剤 A *1 | ○ | △ | △ | × | |
| | 24 市販剝離剤 B *2 | ○ | △ | △ | × | |

*1 ドデシルベンゼンスルホン酸、フエノール類、塩素系溶剤の混合物

*2 アルキレングリコール、有機アルカリの混合物

手 続 検 正 書(自発)

昭和62年11月2日

特許庁長官 小川邦夫殿

1. 事件の表示 昭和62年特許願第230962号

2. 発明の名称

フォトレジスト用剝離剤

3. 検正をする者

事件との関係 特許出願人

大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

(003) 旭化成工業株式会社

代表取締役社長 世古真臣

4. 検正の対象

(1) 願書の「発明者」の欄

(2) 明細書の「発明の詳細な説明」の欄

5. 検正の内容

(1) 願書の発明者「松本勝男」を「松本勝男」と
補正する。(2) 明細書第13頁の「表1 100℃での剝離」を添
付の「表1 100℃での剝離」に補正する。

以 上

表1 100℃での剝離

(数字はwt%)

| | 剝離剤 | サンプル数 処理法 | （数字はwt%） | | | |
|-------------|---|--------------|------------|-----------|------------|------------|
| | | | 1 ベーグのみ | 2 UV処理 | 3 RIE処理 | 4 イオン注入 |
| 実 験 例 | 1 γ-ブチロラクトン(70)/水(20)/2-メチルアミノエタノール(10) | ○ | ○ | △ | × | × |
| | 2 N-メチルホルムアミド(70)/水(20)/2-メチルアミノエタノール(10) | ○ | ○ | △ | △ | △ |
| | 3 N,N-ジメチルホルムアミド(70)/水(20)/2-メチルアミノエタノール(10) | ○ | ○ | △ | × | × |
| | 4 N,N-ジメチルアセトアミド(70)/水(20)/2-メチルアミノエタノール(10) | ○ | ○ | △ | × | × |
| | 5 N-メチルビロリドン(70)/水(20)/2-メチルアミノエグノール(10) | ○ | ○ | △ | △ | △ |
| | 6 N-メチルホルムアミド(50)/水(50)/2-エチルアミノエタノール(20) | ○ | ○ | △ | △ | △ |
| | 7 N-メチルホルムアミド(30)/水(50)/n-ブチルエタノールアミン(20) | ○ | ○ | △ | △ | △ |
| | 8 N-メチルホルムアミド(40)/γ-ブチロラクトン(30)/水(20)/2-メチル アミノエタノール(10) | ○ | ○ | △ | △ | △ |
| 比 較 例 | 1 γ-ブチロラクトン(100) | × | × | × | × | × |
| | 2 N-メチルホルムアミド(100) | △ | △ | × | × | × |
| | 3 N,N-ジメチルホルムアミド(100) | △ | × | × | × | × |
| | 4 N,N-ジメチルアセトアミド(100) | △ | × | × | × | × |
| | 5 N-メチルビロリドン(100) | △ | × | × | × | × |
| | 6 水(100) | × | × | × | × | × |
| | 7 2-メチルアミノエタノール(100) | × | × | × | × | × |
| | 8 N-メチルホルムアミド(80)/2-メチルアミノエクノール(20) | △ | △ | × | × | × |
| | 9 N-メチルホルムアミド(80)/水(20) | △ | △ | × | × | × |
| | 10 水(80)/2-メチルアミノエタノール(20) | × | × | × | × | × |
| | 11 市販剝離剤 A * 1 | ○ | △ | × | × | × |
| | 12 市販剝離剤 B * 2 | ○ | △ | × | × | × |

* 1 ドデシルベンゼンスルホン酸、フェノール類、堿素系溶剤の混合物

* 2 アルキレングリコール、甘草アルカリの混合物